

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 830 530

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

01 12932

51 Int Cl⁷ : C 07 C 253/10, C 07 C 255/31

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.10.01.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.04.03 Bulletin 03/15.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIA-
TES Société par actions simplifiée — FR.

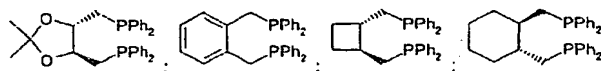
72 Inventeur(s) : CHAMARD ALEX, GALLAND JEAN
CHRISTOPHE et DIDILLON BLAISE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

54 PROCÉDE DE TRANSFORMATION, D'UNE PART, DE COMPOSÉS À INSATURATION ÉTHYLÉNIQUE EN
NITRILES ET, D'AUTRE PART, DE NITRILES BRANCHÉS EN NITRILES LINÉAIRES.

57 La présente invention concerne un procédé d'hydro-
cyanation de composés organiques à insaturation éthylé-
nique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.
La présente invention propose un procédé d'hydrocya-
nation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une
insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec
le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur com-
prenant un élément métallique choisi parmi les métaux de
transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce
que le ligand organophosphoré est une phosphine, par
exemple de formules suivantes:



La présente invention est notamment utile pour la syn-
thèse de l'adiponitrile à partir du butadiène.

FR 2 830 530 - A1



PROCÉDÉ DE TRANSFORMATION, D'UNE PART, DE COMPOSÉS A INSATURATION
ÉTHYLÉNIQUE EN NITRILES ET, D'AUTRE PART, DE NITRILES BRANCHÉS EN
NITRILES LINÉAIRES

5 La présente invention concerne, notamment, un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylnique en composés comprenant au moins une fonction nitrile, ainsi qu'un procédé d'isomérisation de nitriles ramifiés en nitriles linéaires.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènesnitriles comme les pentènenitriles.
10 L'hydrocyanation du butadiène en pentènenitrile est une réaction importante, qui est mise en œuvre industriellement depuis de nombreuses années, notamment dans le procédé de fabrication de l'adiponitrile, un grand intermédiaire chimique permettant notamment d'accéder aux monomères de nombreux polymères, dont les polyamides.

15 Il a été décrit un procédé de préparation de nitriles par addition d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison éthylnique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'une phosphite de triaryle. Cette réaction peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de préférence d'un
20 hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en œuvre est un complexe organique de nickel, contenant des ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les phosphites, les arsénites ou les antimonites.

La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée dans ledit brevet.

25 Dans cette réaction d'hydrocyanation, plusieurs composés nitriles sont formés. Les plus importants sont, par exemple, le 3-pentènenitrile ; 4-pentènenitrile, et 2-méthyl-3-butènenitrile. Seuls les pentènes nitriles linéaires sont susceptibles de donner de l'adiponitrile, dans une seconde étape d'hydrocyanation. Le 2-méthyl-3-butènenitrile qui représente le composé ramifié le plus important conduira dans une seconde étape
30 d'hydrocyanation, entre autres, au 2-méthylglutaronitrile qui est un sous-produit difficilement valorisable. Pour limiter la quantité de mononitriles ramifiés, il a été proposé une étape d'isomérisation de ces mononitriles ramifiés en nitriles linéaires, par exemple en 3-pentènenitrile ou 4-pentènenitrile.

35 Le brevet US 3,766,237 décrit notamment l'hydrocyanation de 3-pentènenitrile, en adiponitrile, en 2-méthylglutaronitrile, et en éthylsuccinonitrile, à l'aide d'un complexe de Nickel "0" et d'un ligand constitué de tritotylphosphite (TTP) -cf notamment exemples XXV, XXVI, XXVII, XXVIII-.

Il a été proposé dans le brevet US-A-5,440,067 et la demande de brevet WO-97/36856 de réaliser cette isomérisation en phase gazeuse à une température comprise entre 135°C et 170°C, en présence soit d'un catalyseur à base de nickel à l'état d'oxydation
5 zéro dispersé sur un support tel que silice, alumine ou carbone, soit d'utiliser un catalyseur supporté dont la phase dispersée est une composition comprenant du nickel à l'état d'oxydation zéro et un ligand phosphite multidentate. Toutefois, ce système catalytique présente certains inconvénients liés à la stabilité du catalyseur dans le domaine de températures de mise en oeuvre de la réaction d'isomérisation en phase gaz.

10

Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un composé d'un métal de transition, notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

15

Les phosphines sulfonées décrites dans ce brevet sont des triarylphosphines sulfonées et plus particulièrement des triphénylphosphines sulfonées.

Ce procédé permet une hydrocyanation correcte, notamment du butadiène et des pentènenitriles, une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation et par conséquent évite au maximum le rejet d'effluents ou de déchets contenant les métaux
20 utilisés comme catalyseur.

Toutefois, ces systèmes catalytiques restent perfectibles en termes :

- d'activité catalytique,
- de stabilité,
- de sélectivité,
- 25 • et de linéarité : rapport nitriles linéaires/totalité des nitriles obtenus.

Pour une toute autre réaction que l'hydrocyanation d'oléfines ou l'isomérisation de nitriles branchés en nitriles linéaires, la demande de brevet français N° 2.230.654 divulgue des complexes de rhodium halogénés comportant comme ligands des diphosphines.

30 Ces complexes de rhodium dont le ligand est une diphosphine asymétrique, sont décrits comme étant d'excellents catalyseurs d'hydrogénation asymétrique des acides acryliques substitués, précurseurs d'acides aminés. Dans cette demande FR-A-2.230.654, il n'est nullement question de catalyse d'hydrocyanation d'oléfines ou d'isomérisation de nitriles branchés en nitriles linéaires.

35 Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un procédé de transformation, d'une part, de composés à insaturation éthylénique en mono ou di nitriles et, d'autre part, de nitriles branchés en nitriles linéaires, plus performants que les systèmes connus en termes :

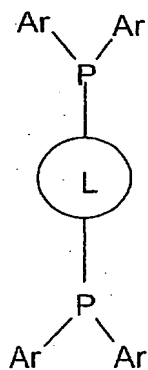
- d'activité catalytique,
- de stabilité,
- de sélectivité,
- et de linéarité : rapport nitriles linéaires/totalité des nitriles obtenus.

5

Ce but, parmi d'autres, est atteint par la présente invention qui concerne, tout d'abord, un procédé de transformation, d'une part, de composés à insaturation éthylénique en nitriles et, d'autre part, de nitriles branchés en nitriles linéaires, et en particulier un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation

10 éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré comprend au moins un motif diphosphine répondant à la formule générale (I):

15



(I)

dans laquelle :

- Ar représente un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non ;
- L est un radical comprenant :

20

- une chaîne de liaison entre les atomes de phosphore L_1 , hydrocarbonée, linéaire, divalente et de formule suivante :

(L₁)

25

dans laquelle:

- les radicaux R_1 , R_2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, cycloalkyle ;

- x représente un nombre entier ≥ 3 , de préférence compris entre 3 et 6 ;

- 5 • au moins un radical L_2 saturé ou non, cyclique ou acyclique, pouvant comprendre des hétéroatomes et lié à au moins deux carbones de L_1 pour former un cycle, avec la condition selon laquelle au moins l'un des deux carbones terminaux de L_1 situés en α de P, ne fait pas partie dudit cycle formé.

10 Par le terme "hydrocarboné", on désigne toute molécule au moins constituée d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène, et pouvant comprendre d'autres atomes de nature différente appelés hétéroatomes.

15 Par "alkyle", on désigne une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée (e.g. par un ou plusieurs alkyles), de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple de 1 à 8 atomes de carbone, mieux encore de 1 à 7 atomes de carbone.

Des exemples de groupes alkyle sont notamment méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, tert-butyle, isobutyle, n-butyle, n-pentyle, isoamyle et 1,1-diméthylpropyle.

La partie alkyle du radical alcoxy est telle que définie ci-dessus.

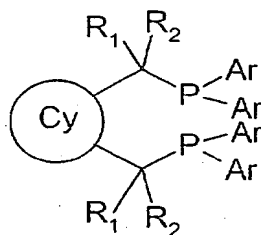
20 Par "cycloalkyle", on entend un radical hydrocarboné saturé mono- ou polycyclique, de préférence mono- ou bicyclique, présentant préférentiellement de 3 à 10 atomes de carbone, mieux encore de 3 à 8.

25 Le terme "aryle" désigne un groupe hydrocarboné aromatique, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, monocyclique ou polycyclique et de préférence monocyclique ou bicyclique. Il doit être entendu que, dans le cadre de l'invention, par radical aromatique polycyclique, on entend un radical présentant deux ou plusieurs noyaux aromatiques sous forme condensée ou non.

30 Ce groupe hydrocarboné aromatique ("aryle") est éventuellement substitué par exemple par un ou plusieurs alkyles en C_1 - C_3 , un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés halogénés (e.g. CF_3), un ou plusieurs alcoxy (e.g. CH_3O) ou un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés comprenant une fonction carbonyle (e.g. CH_3CO -).

A titre d'exemple d'aryle, on peut mentionner les radicaux phényle, naphtyle, anthryle, phénanthryle, tolyle et xyle, furyle, thiényle, pyridyle.

35 Conformément au mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention, le ligand organophosphoré répond à la formule (I.1):



(I.1)

dans laquelle:

- les radicaux R_1 sont identiques ou différents entre eux et sont tels que définis ci-dessus,
- les radicaux R_2 sont identiques ou différents de R_1 et entre eux et sont tels que définis ci-dessus;
- Ar , sont tels que définis ci-dessus.
- Cy correspond au cycle formé par les radicaux L_1 et L_2 définis ci-dessus.

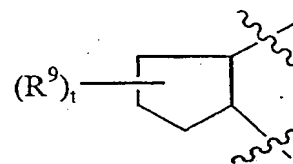
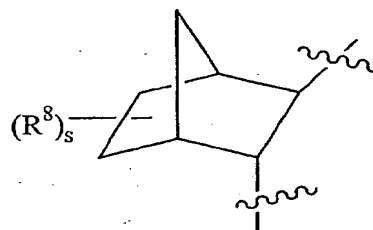
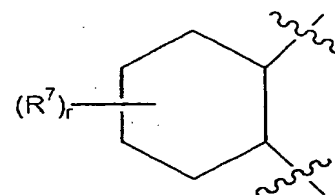
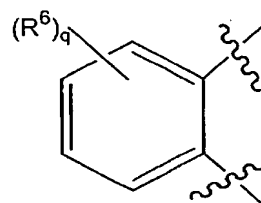
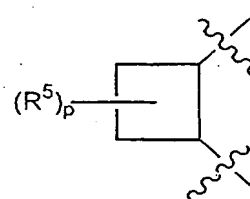
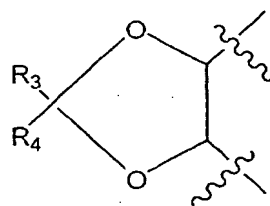
Ainsi, le ligand organophosphoré (I.1) comprend, de préférence, un seul motif diphosphine dans lequel les atomes de phosphore sont séparés par un squelette linéaire hydrocarboné comprenant au moins trois atomes de carbone, de préférence entre 3 et 6, et plus préférentiellement encore quatre atomes de carbone.

L'usage d'un tel système catalytique permet d'améliorer significativement la linéarité de l'hydrocyanation

En pratique sans que cela ne soit limitatif, les substituants R_1, R_2 du squelette linéaire hydrocarboné sont l'hydrogène.

Il est particulièrement avantageux conformément à l'invention, de choisir le cycle Cy formé par L_1 et L_2 sélectionné dans le groupe de radicaux divalents comprenant :

6



avec :

5

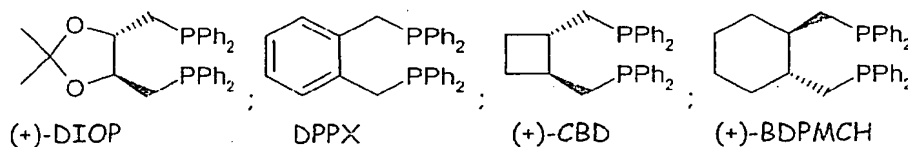
- ▶ R^3, R^4 répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R^1, R^2 ;
- ▶ R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical carbonyle, alcoxycarbonyle ou alcoxy, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe halogénoalkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone;

10

- ▶ $p, q, t = 1-4$;
- ▶ $r, s = 1-6$.

Comme exemples de composés de formules générales (I) ou (I.1) convenables, on peut citer :

15



avec Ph = phényle.

- (+)-DIOP : (4*S*,5*S*)-(+)-*O*-isopropylidène-2,3-di-hydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane.
 (+)-CBD : [(+)-1*S*, 2*S*]-*trans*-bis(diphénylphosphinométhyl)-1,2-cyclobutane.
 DPPX : α,α' -diphénylphosphino- σ -xylène.
 5 (+)-BDPMCH : Bis(diphénylphosphino)-[(1*R*,2*R*)-1,2-cyclohexane-diylbis(méthylène)]

Les systèmes comprenant ces diphosphines présentent une activité catalytique remarquable.

Selon l'invention, le catalyseur correspond, avantageusement, à la formule générale

10 (II) :



dans laquelle:

- M est un métal de transition,
- L_f représente le ligand organophosphoré de formule L_1 ou L_2 ,
- 15 - t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses).

Les diphosphines permettent de préparer des complexes organométalliques qui comprennent au moins une diphosphine de formule (I) ou de formule (I.1) et au moins un métal.

20 Les métaux qui peuvent être complexés par les diphosphines sont de manière générale tous les métaux de transition des groupes 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b et 8 de la Classification périodique des éléments, telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 66st Edition (1985-1986)" de The Chemical Rubber Company.

25 Parmi ces métaux, on peut citer plus particulièrement les métaux pouvant être utilisés comme catalyseurs des réactions d'hydrocyanation. Ainsi on peut mentionner à titre d'exemples non limitatifs, le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

30 La préparation des complexes organométalliques comprenant les diphosphines (I) & (I.1) peut être effectuée en mettant en contact une solution d'un composé du métal choisi avec une solution de la diphosphine de formule (I) ou (I.1).

Le composé du métal peut être dissous dans un solvant.

Le métal peut se trouver dans le composé mis en œuvre, soit au degré d'oxydation qu'il aura dans le complexe organométallique, soit à un degré d'oxydation supérieur.

35 A titre d'exemple, on peut indiquer que dans les complexes organométalliques de l'invention, le rhodium est au degré d'oxydation (I), le ruthénium au degré d'oxydation (II), le platine au degré d'oxydation (0), le palladium au degré d'oxydation (0), l'osmium au degré d'oxydation (II), l'iridium au degré d'oxydation (I), le nickel au degré d'oxydation (0).

Si lors de la préparation du complexe organométallique, le métal est mis en œuvre à un degré d'oxydation plus élevé, il pourra être réduit in situ.

Les complexes organométalliques comprenant les diphosphines de formule (I) ou (I.1) peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrocyanation d'oléfines et dans des réactions d'isomérisation de nitriles branchés en nitriles linéaires.

5 Comme métal de transition, les composés des métaux de transition, plus particulièrement les composés du nickel, du palladium du fer ou du cuivre sont de préférence utilisés.

Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel.

On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- 10 - les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel (appelé également $Ni(cod)_2$) et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis (triphenyl phosphine) nickel zéro,
- les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate,
- 15 hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être

20 organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs les borohydrures comme le BH_4Na , le BH_4K , la poudre de Zn, le magnésium ou l'hydrogène.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

25 Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique plus particulièrement mis en œuvre dans le procédé d'hydrocyanation sont les dioléfines comme

30 le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

35 Les pentène-nitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-

2-succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentène-nitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2-butène-3-nitrile et de méthyl-2-butène-2-nitrile.

Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la diphosphine de formule (I) ou (I.1) seule ou dissoute dans un solvant, la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition de la phosphine et du composé du métal de transition dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation avant ou après l'addition du composé à hydrocyanner.

La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à hydrocyanner comprise entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 1 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

La quantité de phosphine de formule (I) ou (I.1) utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500 et de préférence de 2 à 100.

Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte.

A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C .

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que la diphosphine, le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le

composé à hydrocyaner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la
5 réaction sont isolés, par exemple, par distillation.

Un perfectionnement au procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique selon la présente invention concerne notamment l'hydrocyanation desdits composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène et
10 consiste à utiliser un système catalytique conforme à la présente invention avec un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

Les composés à insaturation éthylénique qui peuvent être mis en œuvre dans ce perfectionnement sont de manière générale ceux qui ont été cités pour le procédé de base. Cependant il est plus particulièrement avantageux de l'appliquer à la réaction
15 d'hydrocyanation en dinitriles des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, notamment aux pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.

Ces pentènenitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-
20 succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la
25 totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

30 Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogenosulfonates, perhalogénoalkyl sulfonates, notamment
35 fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, carboxylates et phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure

stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, l'isopropylate de titane.

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux le triphénylborane et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

Comme pour la mise en œuvre du procédé de base de l'invention, la solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au milieu réactionnel de la diphosphine de formule (I) ou (I.1), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants.

La présente invention concerne également un procédé d'isomérisation de nitriles branchés en nitriles linéaires, à l'aide d'un système catalytique comprenant au moins complexe métallique incluant un ligand de formule (I) ou (I.1).

Les nitriles branchés concernés peuvent être des sous-produits de l'hydrocyanation telle que définie ci-dessus.

Ainsi, il est donc possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins une diphosphine de formule (I) ou (I.1) et au moins un composé d'un métal de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-butène-2 nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du

butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

- 5 Il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins une diphosphine de formule (I) ou (I.1) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

- 10 On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 60°C à 120°C.

- 15 Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

- 20 Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition dans le milieu réactionnel de la diphosphine de formule (I) ou (I.1), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants. La quantité de composé du métal de transition et plus particulièrement du nickel utilisée, ainsi que la
25 quantité de diphosphine de formule (I) ou (I.1) sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation.

La quantité de phosphine de formule (I) ou (I.1) utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500 et de préférence de 2 à 100.

- 30 Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être celui de l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités
35 précédemment pour l'hydrocyanation.

Toutefois, la préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les étapes de formation des nitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-

dessus, la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

- De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en nitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de l'invention, l'étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles étant mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

10 EXEMPLES

ABREVIATIONS

- ADN : adiponitrile.
- 15 (+)-BDPMCH : Bis(diphénylphosphino)-[(1R,2R)-1,2-cyclohexanediylbis(méthylène)]
COD : 1,5-cyclooctadiène.
CPG : chromatographie en phase gazeuse.
(+)-CBD : [(+)-1S, 2S]-*trans*-bis(diphénylphosphinométhyl)-1,2-cyclobutane.
(+)-DIOP : (4S,5S)-(+)-O-isopropylidène-2,3-di-hydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane.
- 20 DPPX : α,α' -diphénylphosphino- σ -xylène.
DN : dinitriles = ADN + MGN + ESN.
eq : équivalent.
ESN : 2-éthylsuccinonitrile.
mmol : millimole.
- 25 MGN : 2-méthylglutaronitrile.
OTf : trifluorométhanesulfonate (triflate).
TTP : Tritolylphosphite.
2M3BN : 2-méthyl-3-butènenitrile.
2M2BN : 2-méthyl-2-butènenitrile.
- 30 2PN : 2-pentènenitrile.
3PN : 3-pentènenitrile.
4PN : 4-pentènenitrile.
3+4PN : 3PN + 4PN.
TT : taux de transformation du produit de départ.
- 35 RR (X) : rendement réel du composé X = nb de mole formé de X / nb de mole maximale de X.
RT (X) : sélectivité du composé X = RR (X) / TT.
L : Linéarité = RT(ADN) / RT(DN)
CPG : chromatographie phase gazeuse.

ml : millilitre.

mmol : millimole.

5

SYNTHESE DES LIGANDS

La diphosphine (+)-DIOP est disponible commercialement.

Les préparations des autres ligands sont décrites dans les articles et brevets suivants :

10

(+)-CDB : Brevet N° FR 2.230.654

(+)-BDPMCH : *J. Mol. Catal.* 1979, 5, p.41.

DPPX : *Helv. Chim. Acta.* 1990, 73, p. 2263.

15

ISOMERISATION DU 2M3BN EN 3PN

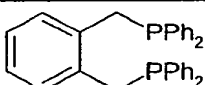
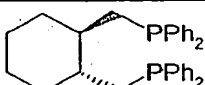
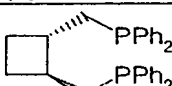
Protocole général des essais :

20

Sous argon, dans un pilulier en verre muni d'un barreau aimanté sont chargés 20 mg (0,073 mmol ; 1,0 eq) de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ et 2,1 eq de ligand. Environ 1 ml (7,8 mmol; 107 eq) de 2M3BN (78% molaire) dégazé est ajouté. Le mélange est agité à 100°C en système fermé pendant 1 heure, ramené à température ambiante et analysé par CPG.

Résultats :

25

EXEMPLE	LIGAND	TT(2M3BN)	RT(3+4PN)
I	 DPPX	89%	93%
II	 (+)-BDPMCH	96%	83%
III	 (+)-CBD	97%	88%

HYDROCYANATION DU 3PN EN DINITRILES

5 Protocole général des essais :

- Sous argon, dans un tube de verre contenant un barreau aimanté sont chargés 1,36 mmol (2,5 eq) de ligand. Environ 1,8 ml (17,3 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre sont ajoutés et la solution est agitée à température ambiante jusqu'à dissolution optimale. 150 mg (0,54 mmol; 1 eq) de Ni(COD)_2 sont introduits. Le mélange est agité quelques minutes à température ambiante puis 0,54 mmol (1 eq) d'acide de Lewis est ajouté. Le tube est fermé par un bouchon équipé d'un septum puis placé sous agitation dans un bain d'eau à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le tube à un débit de 0,42 ml/h. Après 3h de réaction, l'injection est stoppée et le tube est ramené à température ambiante. Le mélange est dilué à l'acétone et dosé par chromatographie en phase gazeuse.

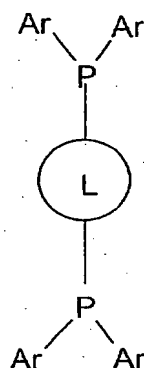
Résultats :

EXEMPLE	LIGAND	ACIDE DE LEWIS	RR (DN)	Linéarité (L)
IV *	 DPPX	In(OTf)_3	67%	91%
V	 (+)-CBD	In(OTf)_3	11%	88%
VI	 (+)-DIOP	$\text{B(C}_6\text{H}_5)_3$	14%	90%
VII	<u>TTP</u> (exemple comparatif)	ZnCl_2	36%	83%

* L'essai a été réalisé en présence de 12 ml de diméthylformamide (DMF)

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré comprend au moins un motif diphosphine répondant à la formule générale (I):



(I)

10 dans laquelle :

- Ar représente un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non ;
- L est un radical comprenant :
 - une chaîne de liaison entre les atomes de phosphore L_1 , hydrocarbonée, linéaire, divalente et de formule suivante :

15

(L₁)

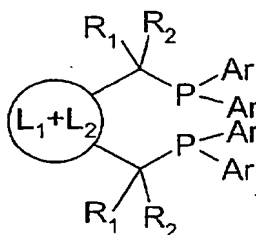
dans laquelle:

20

- les radicaux R_1 , R_2 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, cycloalkyle ;
- x représente un nombre entier ≥ 3 , de préférence compris entre 3 et 6 ;
- au moins un radical L_2 saturé ou non, cyclique ou acyclique, pouvant comprendre des hétéroatomes et lié à au moins deux carbones de L_1 pour former un cycle, avec la condition selon laquelle au moins l'un des deux carbones terminaux de L_1 situés en α de P, ne fait pas partie dudit cycle formé.

25

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand organophosphoré répond à la formule (I.1):



(I.1)

5

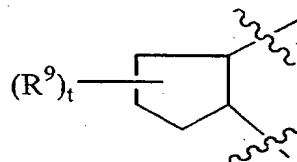
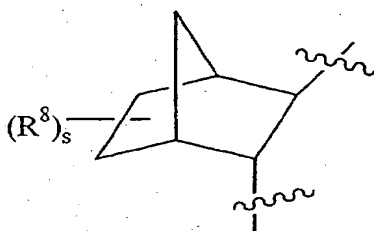
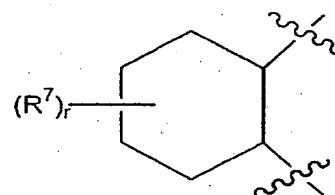
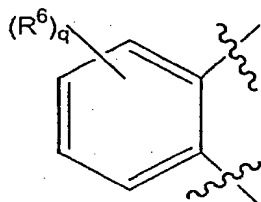
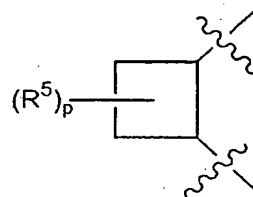
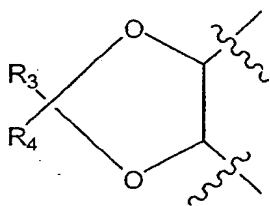
dans laquelle:

10

- les radicaux R_1 sont identiques ou différents entre eux et sont tels que définis ci-dessus,
- les radicaux R_2 sont identiques ou différents de R_1 et entre eux et sont tels que définis ci-dessus;
- Ar sont tels que définis ci-dessus.
- Cy correspond au cycle formé par les radicaux L_1 et L_2 définis ci-dessus.

15

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le cycle formé par L_1 et L_2 est sélectionné dans le groupe de radicaux divalents comprenant:



avec :

- 5
- ▶ R^3, R^4 répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R^1, R^2 ;
 - ▶ R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical carbonyle, alcoxycarbonyle ou alcoxy, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe halogénoalkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone;
- 10
- ▶ $p, q, t = 1-4$;
 - ▶ $r, s = 1-6$.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
- 15 réaction est effectuée en milieu monophasique.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur correspond à la formule générale (II):



dans laquelle:

- 5
- M est un métal de transition,
 - L_f représente le ligand organophosphoré de formule L_1 ou L_2 ,
 - t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses).

10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant du catalyseur miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation.

15 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

20 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition sont ceux du nickel et sont choisis dans le groupe comprenant :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [(Ni(CN)_4]$, le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le bis(cyclooctadiène-1,5) nickel et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis(triphényl-phosphine) nickel zéro ;
- 25 - les composés du nickel comme les carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

30 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique sont choisis parmi les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les
35 mélanges de plusieurs de ces composés.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes d'hydrocyanation en dinitriles de composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins une phosphine de formule (I) ou (II) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.
- 10 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les composés nitriles à insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique comprenant les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.
- 15 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les pentènenitriles linéaires contiennent des quantités d'autres composés choisis dans le groupe comprenant le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
- 25 15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi les sels sélectionnés dans le groupe des halogénures, sulfates, sulfonates, halogenoalkylsulfonates, perhalogénoalkyl sulfonates, carboxylates et phosphates.
- 30 16. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares
- 35 comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges, les composés organométalliques.

17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition.

5

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentènenitriles, du méthyl-2-butène-3-nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyonation du butadiène, en opérant en présence d'un catalyseur comportant au moins

10

19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation est mis en œuvre seul ou en mélange avec du méthyl-2-butène-2-nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du

15

20. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.

20

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que l'isomérisation en pentène-nitriles du méthyl-2-butène-3-nitrile est réalisée en présence d'au moins un composé d'un métal de transition, d'au moins une phosphine de formule (I) ou

25

(II) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

2830530

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 609028
FR 0112932

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 97 12857 A (RHONE POULENC FIBRES ;HUSER MARC (FR); PERRON ROBERT (FR)) 10 avril 1997 (1997-04-10) * page 6, lignes 19, 22; page 8, ligne 8 - 15; page 12, ligne 1 - 5; exemple 1; revendications 1-19 *	1-21	C07C253/10 C07C255/31
A	WO 97 23446 A (DU PONT) 3 juillet 1997 (1997-07-03) * page 4 - page 13; revendications 1-9; exemple 1; tableaux 1,2 *	1-21	
A	WO 96 29303 A (DU PONT) 26 septembre 1996 (1996-09-26) * revendications 1-8 *	1-21	
A,D	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 août 1977 (1977-08-12) * revendications 1-24 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 mai 2002		Rufet, J	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12/99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0112932 FA 609028**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-05-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9712857	A	10-04-1997	FR 2739378 A1	04-04-1997
			BR 9610819 A	21-12-1999
			CA 2231027 A1	10-04-1997
			CN 1198151 A	04-11-1998
			DE 69613384 D1	19-07-2001
			DE 69613384 T2	03-01-2002
			EP 0854858 A1	29-07-1998
			WO 9712857 A1	10-04-1997
			JP 11501660 T	09-02-1999
			US 5856555 A	05-01-1999
WO 9723446	A	03-07-1997	US 5693843 A	02-12-1997
			AT 214691 T	15-04-2002
			BR 9612181 A	13-07-1999
			CA 2237033 A1	03-07-1997
			DE 69620029 D1	25-04-2002
			EP 1191018 A1	27-03-2002
			EP 0873306 A1	28-10-1998
			JP 2925746 B2	28-07-1999
			JP 11501672 T	09-02-1999
			WO 9723446 A1	03-07-1997
WO 9629303	A	26-09-1996	US 5523453 A	04-06-1996
			AT 203233 T	15-08-2001
			BR 9607982 A	23-06-1998
			CA 2214009 A1	26-09-1996
			CN 1179147 A , B	15-04-1998
			DE 69613968 D1	23-08-2001
			DE 69613968 T2	04-04-2002
			EP 0815073 A1	07-01-1998
			JP 2911608 B2	23-06-1999
			JP 10505101 T	19-05-1998
			KR 270499 B1	01-11-2000
			WO 9629303 A1	26-09-1996
FR 2338253	A	12-08-1977	FR 2338253 A1	12-08-1977
			BE 850301 A1	12-07-1977
			BR 7700171 A	06-09-1977
			CA 1082736 A1	29-07-1980
			DE 2700904 A1	14-07-1977
			ES 454971 A1	01-12-1978
			GB 1542824 A	28-03-1979
			IT 1083151 B	21-05-1985
			JP 1170710 C	17-10-1983
			JP 52116418 A	29-09-1977
			JP 57061270 B	23-12-1982

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-05-2002

EPO FORM P0465

BNSDOCID: <FR 2830530A1 1 >